

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-152246

(43)Date of publication of application : 14.06.1989

(51)Int.Cl.

C22C 38/44

B22D 13/02

C22C 38/00

(21)Application number : 62-313702

(71)Applicant : KUBOTA LTD

(22)Date of filing : 10.12.1987

(72)Inventor : YOSHITAKE AKIRA  
TAKAHASHI MAKOTO

### (54) TWO-LAYER CENTRIFUGAL CAST TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form the side of the subject tube to be brought into contact with high temp. hydrocarbons with a layer having excellent carburizing resistance by casting the two-layer centrifugal cast tube with Fe-Ni-Cr heat-resistant alloy and heat-resistant alloy having specific ingredient compsn.

CONSTITUTION: A primary wall layer is formed with the Fe-Ni-Cr heat-resistant alloy and a secondary wall layer is formed with the heat-resistant alloy contg., by weight, 0.05W0.6% C,  $\leq 4\%$  Si,  $\leq 3\%$  Mn,  $\leq 0.03\%$  P,  $\leq 0.03\%$  S, 10W25% Cr, 30W70% Ni, 4W20% Mo and the balance consisting substantially of Fe to constitute the double centrifugal cast tube. Said secondary wall layer has excellent carburizing resistance and can suitably be used to the side to be brought into contact with high temp. hydrocarbons. A part of Ni may be substituted by  $\geq 0.5\%$  Co and the ingredient compsn. contg. 30W70% Ni+Co may be regulated.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ③ 公開特許公報(A)

平1-152246

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)6月14日

C 22 C 38/44  
B 22 D 13/02  
C 22 C 38/00

3 0 2

C-8414-4E

Z-6813-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 二層遠心鋳造管

⑦ 特 願 昭62-313702

⑧ 出 願 昭62(1987)12月10日

⑨ 発 明 者 吉 竹 晃 大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 久保田鉄工株式会社  
枚方製造所内

⑩ 発 明 者 高 橋 誠 大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 久保田鉄工株式会社  
枚方製造所内

⑪ 出 願 人 久保田鉄工株式会社 大阪府大阪市浪速区敷津東1丁目2番47号

⑫ 代 理 人 弁理士 丸山 敏之 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

二層遠心鋳造管

## 2. 特許請求の範囲

- ① Fe-Ni-Cr系耐熱合金から形成された第1の壁層と、重量%にて、C:0.05~0.6%、Si:4%以下、Mn:3%以下、P:0.03%以下、S:0.03%以下、Cr:10~25%、Ni:30~70%、Mo:4~20%を含有して、残部実質的にFeからなる成る耐浸炭性にすぐれる耐熱合金から形成された第2の壁層から構成されることを特徴とする二層遠心鋳造管。
- ② 第2の壁層に含まれるNiの一部は0.5%以上のCoで置換され、Ni+Coは30~70%である特許請求の範囲第1項に記載の管。
- ③ 第2の壁層を形成する耐熱合金は、Al:0.02~1.0%、Ti:0.02~0.5%、W:5%以下、Ca:0.001~0.5%、B:0.05%以下、Y:0.5%以下及びHf:0.5%以下から成る群の中から選択された成分を少なくとも

も一種含んでいる特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の管。

④ 第1の壁層は管の外側面に、第2の壁層は管の内側面に形成される特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の管。

⑤ 第1の壁層は管の内側面に、第2の壁層は管の外側面に形成される特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の管。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、遠心力鋳造により製造された二層構造の管に関し、より具体的には、例えば石油化学工業における炭化水素類の熱分解・改質反応に使用される反応用管等において、高温の炭化水素類と接触する側の層を耐浸炭性にすぐれる耐熱合金から形成した遠心鋳造管に関する。

(従来技術とその問題点)

例えば、石油化学工業における炭化水素類の熱分解・改質反応は、高温の管の中にガス状の炭化水素を高圧にして通過させることにより行なわれ

る。従来、その反応器を構成する反応用管の材料として、ASTM規格のHP40材(0.4C-25Cr-35Ni-Fe)や、その改良材(0.4C-25Cr-35Ni-Nb, W-Fe)が使用されている。

しかし、このHP40材は、900~1050℃の温度範囲で使用されるのが一般的であり、1100℃以上の高温になると耐酸化性、クリープ破断強度及び耐浸炭性が低下する。特に、耐浸炭性に関しては、1100℃を超える温度域では、浸炭が著しく加速されて材質が劣化するという問題がある。一方、近年における操業の高温化につれて、1100℃を超える温度で操業されるのに伴い、これら高温での耐浸炭性にすぐれた管が要請されている。

本発明は、かかる要請を満たした新規な遠心鑄造管を提供するものである。

(技術的手段及び作用)

本発明にかかる遠心鑄造管は、炭化水素類と接触しない第1の壁層をFe-Ni-Cr系耐熱合金

化性、クリープ破断強度等に関する所定の高温特性を具備すると共に、管材料の表面に付着したカーボンの内部への拡散を遅延させることにより優れた耐浸炭性を備えるものである。

本発明にかかる遠心鑄造管の炭化水素類と接触する側の第2の壁層を構成する耐熱合金の成分について、詳しく説明する。

C: 0.05~0.6%

Cは、合金の鑄造性を良好にするだけでなく、後記するCr、Moと共に一次炭化物としてCr-Mo系炭化物を形成し、高温強度、特にクリープ破断強度を高める作用をする。このため、少なくとも0.05%を要する。しかし、C量が過度に多くなると二次炭化物が過剰に析出し、使用後の韌性低下が著しくなるほか、溶接性も悪化するので0.6%を上限とする。

Si: 4%以下

Siは、溶製時の脱酸剤としての役割を有するほか、耐浸炭性の改善に有効に作用する。特に耐浸炭性に関してはSi量が多くなるほど有効であ

から形成し、炭化水素類と接触する第2の壁層を、C:0.05~0.6%、Si:4%以下、Mn:3%以下、P:0.03%以下、S:0.03%以下、Cr:10~25%、Ni:30~70%、Mo:4~20%を含有して残部実質的にFeから成る耐浸炭性にすぐれる耐熱合金から形成したものである。なお、上記の「%」はすべて重量「%」であり、以下の説明においても同じである。

また、第2の壁層を形成する耐熱合金は、Niの一部を0.5%以上のCoで置換し、Ni+Co:30~70%を含有する成分組成とすることもできる。

更に又、第2の壁層を形成する耐熱合金は、Al:0.02~1.0%、Ti:0.02~0.5%、W:5%以下、Ca:0.001~0.5%、B:0.05%以下、Y:0.5%以下及びHf:0.5%以下から成る群の中から選択された成分を少なくとも一種含むことができる。

本発明の遠心鑄造管は、1100℃を超え1150℃までの温度域において、第2の壁層は耐酸

るが、過剰に加えると溶接性が劣化するので4%以下とする。

Mn: 3%以下

Moは、上記Siと同様に脱酸剤として作用するほか、溶製中のイオウ(S)を固定し溶接性の向上に寄与する。Moが3%を超えると、それに対応する効果が得られないので上限は3%にする。

Cr: 10~25%

Crは、合金組織をオーステナイト化し、高温強度や耐酸化性を高める効果を有する。その効果はCr量の増加と共に高められるが、特に1150℃までの使用における強度及び耐酸化性を十分なものとするには10~25%が適当である。

Ni: 30~70%

Niは、オーステナイト組織を安定化させる作用があり、カーボンの固溶量を低下させ、カーボンの材料内部への侵入を抑制する。更に、耐酸化性及び高温強度を高めるのにも有効であり、1150℃までの使用における耐浸炭性を向上させ、かつ強度及び耐酸化性を十分なものとするには3

0～70%が適当である。

Mo: 4～20%

Moは、耐浸炭性の向上に有効な元素である。特に材料表面から内面へとCが拡散するのを抑制する作用があり、この効果を発揮させるには4%以上含む必要がある。しかし、20%を越えても増加量に対応する効果が得られないので上限は20%にする。

P, S: 0.03%以下

P, Sは上記の耐熱合金にとって不純物元素であり、強度への影響を避けるため、夫々0.03%を上限とする。なお、合金の溶製時に不可避免的に混入する其他不純物であっても、この種の合金に通常許容される範囲であれば存在しても構わない。

本発明にかかる連心鑄造管の炭化水素類と接触する側の壁層を形成する耐熱合金は上記の成分元素を含有し、残部は不可避免的に混入する不純物元素及びFeから成る。

ところで、当該耐熱合金にあつては、必要に応

とも0.02%含むのが望ましい。しかし、Alを多量に含有すると却つて室温における延性の低下を招く。従つて、上限は1.0%に規定する。

Ti: 0.02～0.5%

Tiは、クリープ破断強度を向上させるのには有効であり、Alとの相乗効果によって耐浸炭性を強化する。この効果を発揮するため、その含有量は0.02%以上とする。しかし、多量に含有すると、析出物の粗大化、酸化物系介在物量の増加を招き、強度が低下するのでその上限は0.5%にする。

W: 5%以下

Wは、固溶したWがCの拡散を抑制する作用があり、耐浸炭性の向上に有効である。しかし、含有量が多くなると使用後の延性を損なうことになるので、その上限は5%にする。

Ca: 0.001～0.5%

Caは、材料が高温に加熱されると材料表面に酸化物を形成し、Cが材料の内部に拡散するのを抑制する作用があり、耐浸炭性の向上に寄与する。

じて上記の成分元素の一部を、以下に記載する成分元素の一種又は2種以上と置換することもできる。

Co: 0.5%以上、且つNiとのトータル量で30～70%

Coは、Niと同様、オーステナイト組織を安定化させる効果がある。また、耐酸化性及び高温強度についてもNiと同等若しくはそれ以上の作用があり、この効果はNiとの相乗作用によって高められる。従つて、特に高温強度を高める必要がある場合、0.5%以上のCoを含むことが望ましい。但し、Coを含む場合でも、Coは本来的にNiと同じオーステナイト生成元素であるため、その含有量は他の元素とのバランスを考慮し、Ni+Coにて30～70%にする。

Al: 0.02～1.0%

Alは、耐浸炭性の向上に有効な元素である。即ち、材料が高温に加熱されたとき、材料表面にAl酸化物が形成され、この酸化物によってCの拡散が抑制されるからである。そのため、少なく

そのため、0.001%以上含有させるが、あまりに多く含有すると溶接性その他の材料特性を損なうのでその上限は0.5%に規定する。

B: 0.05%以下

Bは、結晶粒界を強化し、クリープ破断強度の向上に寄与する。しかし、あまりに多く含有すると溶接性その他の材料特性を損なうため、上限は0.05%に規定する。

Y: 0.5%以下

Yは、耐浸炭性の向上に寄与する。その効果を発揮させるため、最大0.5%を含有させることができる。

Hf: 0.5%以下

Hfは、Yと同様、耐浸炭性の向上に寄与し、その効果を発揮させるために最大0.5%を含めることができる。

ところで、二層構造の鑄造管は、第1の壁層(1)と第2の壁層(2)とから構成される。二層構造とする理由は、上記の耐浸炭性にすぐれる耐熱合金だけから成る単層管とした場合、当該合金はMo、

Ni等を多く含むため経済的に不利だからである。

内側面が炭化水素類と接触する反応域となる場合は、第1図に示す如く、管の内側に前述の耐浸炭性にすぐれる耐熱合金から成る第2の壁層(2)を形成し、管の外側に従来合金であるFe-Ni-Cr系耐熱合金から成る第1の壁層(1)を形成する。一方、外側面が炭化水素類と接触する反応域となる場合、第2図に示す如く、管の外側に第2の壁層(2)を形成し、管の内側に第1の壁層(1)を形成する。

本発明の鑄造管は遠心力鑄造法により製造される。例えば、第1図の実施例の場合、第1の壁層の耐熱合金溶湯を用いて所望の層厚を有する外側層を鑄造し、その内側面が凝固した直後に第2の壁層の耐熱合金溶湯を鑄込み、所望の層厚の内側層を鑄造し、そのまま鑄型の回転を続行して凝固を完了させればよい。これによって、内側層と外側層とが、境界部で層厚の薄い融合層(3)を介して冶金学的に一体結合した二層積層管を得ることができる。なお、第2の壁層は約2mm程度の厚さ

にすることによって、十分な耐浸炭性を確保することができる。

次に、実施例を挙げて本発明にかかる遠心鑄造管の耐浸炭性の向上効果を具体的に説明する。

#### (実施例)

遠心鑄造法により、単層又は二層の管を、合金の成分組成を変えて、合計4種類(I, II, III, IV)製造した。製造した供試管のサイズは、外径140mm x 内径106mm x 長さ500mmである。なお、

二層管の場合、内側層の厚みは約2mmである。各供試管の化学成分を第1表に示す。

各供試管を固体浸炭剤(デグサK G 30)中、温度1150℃にて600時間保持した。耐浸炭性の評価は、管の内側表面から0.5mmピッチにて4mmまで削り取り、削り取る毎にその位置における炭素増加量(未浸炭の試験片と浸炭後の試験片との比較において求める)を求めた。0.5mmピッチで4mmまでの8位置におけるC増加量を夫々測定し、各位置におけるC増加量をトータルした結果を第2表に示す。

第1表 供試管の化学成分(残部Fe及び不可避の不純物) (重量%)

供試管			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Al
No.	耐熱合金の種類													
I	(二層管)													
	外層	②	0.52	2.33	1.06	0.017	0.011	26.18	34.77					
	内層	①	0.14	1.83	1.48	0.008	0.005	22.31	54.48		9.03			0.15
II	(二層管)													
	外層	③	0.47	1.95	0.43	0.016	0.011	25.04	35.30		0.54	1.05	1.17	
	内層	①	0.12	1.70	1.45	0.008	0.006	23.55	34.21	21.18	9.77		3.6	0.19
III	(単層管)	②	0.50	2.64	1.11	0.014	0.003	25.12	35.63					
IV	(単層管)	③	0.46	1.88	0.85	0.015	0.008	24.64	35.07		0.65	1.10	1.13	

第 2 表

供試管 No.	0.5mmピッチで内側表面から4mm深さまでの8位置につき、C増加量を測定し、夫々のC増加量をトータルした結果(%)
I	4.26
II	3.90
III	12.31
IV	11.90

前記第1表において、供試管I及びIIは、本発明の二層鑄造管であり、供試管III及びIVは従来の単層管である。なお、耐熱合金の種類の種類の中で、①は先に詳しく説明した耐浸炭性にすぐれる耐熱合金、②はSi含有量の多いHP材(ASTM規格)であり、③はNb、W及びMoを含むHP改良材である。第2表の結果から明らかな如く、本発明の鑄造管は、従来の単層管より、すぐれた耐浸炭性

た耐酸化性及びクリープ破断強度を具備する。従って、本発明の遠心鑄造管は、石油化学工業におけるクラッキングチューブやリフォーミングチューブに好適であり、更には鉄鋼熱処理炉のラジアントチューブ等にも用いることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は第1の壁層が外側、第2の壁層が内側にある場合における、本発明の鑄造管の断面図；第2図は第1の壁層が内側、第2の壁層が外側にある場合における、本発明の鑄造管の断面図；及び第3図は第1図の実施例において、供試管の内側表面から内部への浸炭によるCの増加量を示すグラフである。

(1)...第1の壁層

(2)...第2の壁層

を備えていることがわかる。更に、材料表面から内部にかけてCが増加していく状態をより一層わかりやすく説明するため、内側表面から0.5mmピッチの位置における夫々のC増加量を第3図に示す。第3図の結果から、明らかな如く、例えば供試管III及びIVは、管の内面近傍(0.5mm深さ)におけるCの増加量が約2.2%と高く、内側表面から約3mmの深さにおいても約1.2%のCの増加が生じている。これに対し、供試管No. I及びIIの本発明の鑄造管のCの増加は、表面近傍においても約0.8%よりも少なく、極めて軽微である。

## (発明の効果)

本発明の二層遠心鑄造管は、1100℃を超え1150℃付近における高温域において炭化水素類と接触する側の部分が優れた耐浸炭性を備えている。また、耐浸炭性が必要な箇所だけを第2の壁層として薄く形成することにしたから、高価なMo、Ni等の使用量を少なくすることができて経済的である。更に、これらの高温域において優れ

